

003193025

WPI Acc No: 1981-53577D/ 198130

Poly isocyanato-isocyanurate blocked by malonic acid ester - or
acetoacetic acid ester, used as hardener for thermoplast, esp. in
one-component lacquer

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM)

Inventor: GRAS R; WOLF E

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 3001060	A	19810716	DE 3001060	A	19800112	198130	B
DE 3001060	C	19891012				198941	

Priority Applications (No Type Date): DE 3001060 A 19800112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3001060	A	16		

Abstract (Basic): DE 3001060 A

Mixts. contain polyisocyanato-isocyanurates blocked by blocking agents with acid H, and have formula (I), (n is 0-5 and the proportion of cpds. with n is 0 in the mixt. is not more than 90%; R' is the hydrocarbon gp. of a monoisocyanate, or is R-A; R is the hydrocarbon gp. of a polyisocyanate, and the 3 or 2 R gps. may be the same or different; and A is the residue of the blocking agent, linked through a-NHCO- gp., or may be NCO, where the amt. of unblocked NCO gps. in the mixt. is not more than 4 wt.%). The de-blocking temp. of the blocked isocyanates contg. isocyanurate gps. is about 10 deg.C lower than that of the blocked isocyanates. Cpd. which are solid at room temp. can be obtd. In the pref. prepns. (i) Aliphatic and/or cycloaliphatic polyisocyanates, opt. mixed with monoisocyanates in a molar ratio of not less than 2:1 are trimerised in an organic solvent, in presence of a catalyst.

Use of (I) in 1-component baking lacquers is claimed.

Title Terms: POLY; ISOCYANATO; ISOCYANURATE; BLOCK; MALONIC; ACID; ESTER; ACETOACETIC; ACID; ESTER; HARDEN; THERMOPLASTICS; ONE; COMPONENT; LACQUER

Derwent Class: A25; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08G-018/80

File Segment: CPI



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑰ Aktenzeichen:

P 30 01 060.7

⑰ Anmeldetag:

12. 1. 80

⑳ Offenlegungstag:

16. 7. 81

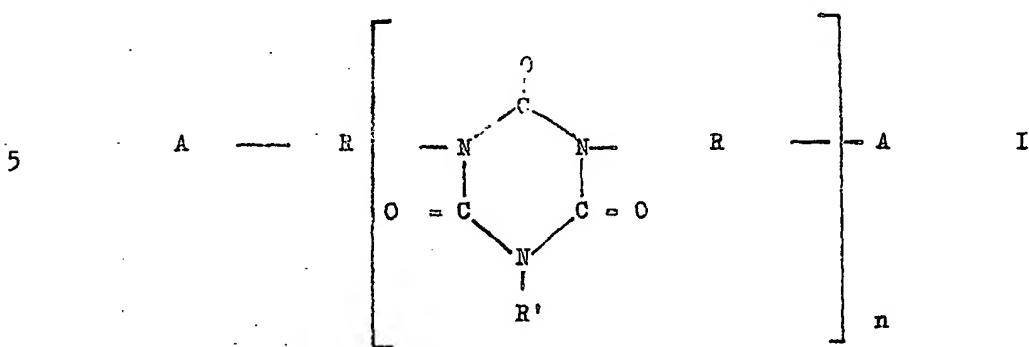
⑰ Erfinder:

Gras, Dipl.-Chem. Dr., Rainer; Wolf, Dipl.-Chem. Dr., Elmar,
4690 Herne, DE**DE 30 01 060 A 1****DE 30 01 060 A 1**

⑯ Blockierte Polyisocyanato-isocyanurate und ihre Herstellung und Verwendung

Patentansprüche:

1. Gemische von mit aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln blockierte Polyisocyanato-isocyanurate der Formel



worin n eine Zahl zwischen 0 und 5 ist und der Anteil der blockierten Polyisocyanate der Formel I mit n=0 im Gemisch höchstens 90 % beträgt

10 und R' das Kohlenwasserstoffgerüst eines Monoisocyanats oder = R-A ist und

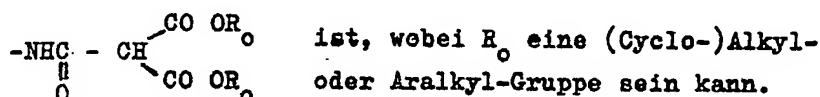
R das Kohlenwasserstoffgerüst eines Polyisocyanats bedeutet, wobei die 3 bzw. 2 R-Gruppen gleich oder verschieden sein können und

15 A der über eine -NH CO-Gruppe verbundene Rest eines (vor der Blockierung) aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmittels oder NCO sein kann, wobei der Anteil der unblockierten

NCO-Gruppen im Gemisch höchst ns 4 Gew.% ausmachen darf.

2. Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 3 R-Gruppen am Isocyanuratring identisch sind.

3. Gemische nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß A hauptsächlich



4. Gemische nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß A hauptsächlich



5. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß R das Kohlenwasserstoffgerüst des 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanats bedeutet.

6. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß R das Kohlenwasserstoffgerüst des Isomerengemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat-1,6 bedeutet.

130029/0240

JANINFO GAB

1. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Isocyanuratgemischen nach Formel I neben den Anteilen mit $n = 0$ (monomeres Polyisocyanat) und
5 $n = 1$. (Isocyanat) auch Anteile mit $n = 2, 3$ und/oder 4 und/oder 5 (oligomere Isocyanate) vorkommen können.
8. Verfahren zur Herstellung von Gemischen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst das bzw. die
10 aliphatische(n) und/oder cycloaliphatische(n) Polyisocyanat(e)s und gegebenenfalls Mono-isocyanat in bekannter Weise in ein Gemisch überführt, das mindestens 2 freie Isocyanatgruppen am Isocyanuratring enthält und dieses Zwischenprodukt dann
15 mit aciden Wasserstoff-enthaltenden Blockierungsmitteln bei 40 - 100 °C umsetzt, wobei man das Blockierungsmittel in solchen Mengen einsetzt, daß auf ein NCO-Gruppen-Äquivalent ein Äquivalent Blockierungsmittel kommt.
2. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Zwischenprodukt-Gemisch von monomerem Polyisocyanat bzw. Mono-isocyanat befreit und das (dann praktisch monomerfreie) Isocyanat-Gemisch - gegebenenfalls nach Zusätzen gewünschter Mengen Poly-isocyanat - anschließend in der beschriebenen Weise blockiert.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und/oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als aciden Wasserstoff enthaltendes Blockierungsmittel Maleinsäuredialkyl- oder Acetessigsäurealkylester verwendet.
11. Verwendung der Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche
30 1 - 7 als Bestandteil von Einkomponenten-Einbrennlacken.

7473 /18/ri .

130029/0240

BAD ORIGINAL

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
-RSP PATENTE-

O.Z. 3617-H

Blockierte Polyisocyanato-isocyanurate und ihre Herstellung und Verwendung

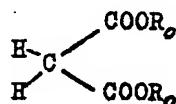
Die vorliegende Erfindung betrifft mit Malonsäuredialkylester oder Acetessigsäurealkylester blockierte Polyisocyanato-Isocyanurate und ihre Herstellung und Verwendung.

Die Herstellung von verkappten Isocyanaten ist bekannt und wird im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2 S. 61 - 70, beschrieben. Als Blockierungsmittel sind u.a. tertiäre Alkohole Phenole, Acetylaceton, Phthalimid, Imidazol, Chlorwasserstoff,

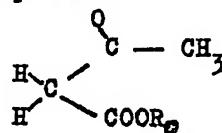
10 Cyanwasserstoff und ϵ -Caprolactam bekannt.

Diese verkappten Isocyanate besitzen die Eigenschaft, sich bei erhöhter Temperatur in Isocyanate zurückzuverwandeln. Wegen dieser Eigenschaft werden die verkappten Isocyanate auch als Isocyanat-Abspalter bezeichnet.

15 Als Verkappungsmittel eignen sich auch Malonsäuredialkylester



und Acetessigsäurealkylester



wobei R_o eine (Cyclo-) Alkyl- oder Aralkylgruppe sein kann.

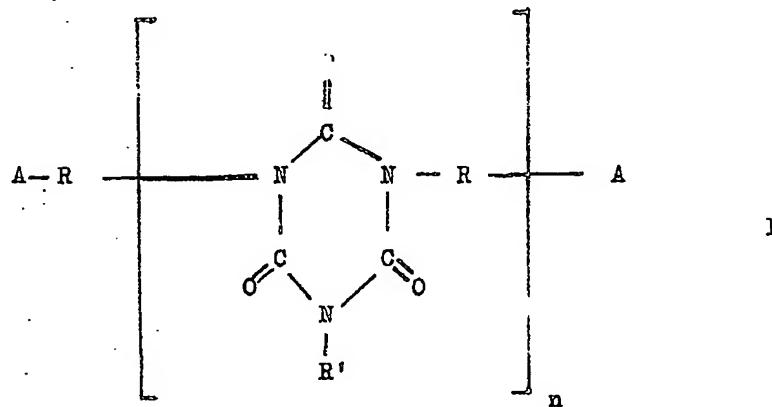
130029/0240

BAD ORIGINAL

Mit diesen Verbindungen verkapptes Isophorondiisocyanat oder 2,2,4-(2,4,4) Trimethylhexamethylenediisocyanat-1,6 sind bereits in der Literatur beschrieben. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und von niedriger Viskosität. Sie deblockieren bei ca. 130 °C.

5 Es wurde nun gefunden, daß die isocyanuratgruppen-enthaltenden Addukte derartiger verkappter Isocyanate noch um ca 10 °C tiefer deblockieren. Weiterhin war es möglich, durch die Steigerung des Gehalts an Isocyanuratgruppen die Viskosität des mit den oben genannten acidem Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln
10 blockierten Isophorondiisocyanats oder 2,2,4-(2,4,4) Trimethylhexamethylenediisocyanats-1,6 zu erhöhen und sogar zu bei Raumtemperatur festen Verbindungen zu gelangen.

Gegenstand der Erfahrung sind daher Gemische von mit acidem Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln blockierte Poly-
15 isocyanato-Isocyanurate der Formel



worin n eine Zahl zwischen 0 und 5 ist und der Anteil der blockierten Polyisocyanate der Formel I mit n = 0 im Gemisch höchstens 90 % beträgt und
20 R' das Kohlenwasserstoffgerüst eines Monoisocyanats oder - RA ist und
R das Kohlenwasserstoffgerüst eines Polyisocyanats bedeutet,
wobei die 3 bzw. 2 R-Gruppen gleich oder verschieden sein können und

130029/0240

BAD ORIGINAL

A d r über ine NHCO-Gruppe verbund n Rest eines (vor d r Blockierung) acid n Wasserstoff enthaltenden Blockierungs- mittels oder NCO sein kann, wobei d r Anteil d r unblockiert n NCO-Gruppen im Gemisch höchstens 4 Gewichtsprozent ausmachen
5 darf.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Herstellung dieser Gemische. Dabei muß man von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten allein oder von Gemischen derartiger Polyisocyanate mit Monoisocyanaten im Molverhältnis 2 : 1 oder
10 größer ausgehen und diese in bekannter Weise trimerisieren und dann dieses Zwischenprodukt mit acidem Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmitteln bei 40 - 100 °C umsetzen. Dabei ist das Blockierungsmittel in solchen Mengen zuzugeben, daß auf ein NCO-Äquivalent ein Äquivalent Blockierungsmittel kommt.

15 Eine Variante besteht darin, daß man das erhaltene Zwischen- produkt zunächst vom monomeren Polyisocyanat bzw. Monoisocyanat befreit und anschließend das praktisch monomerfreie Isocyanurat blockiert.

Nach der Herstellung des monomerfreien Isocyanurats kann man
20 in gezielter Dosierung wieder monomeres Polyisocyanat zusetzen und so zu Mischungen gelangen, die den Addukten besonders günstige Eigenschaften verleihen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser blockierten Isocyanatgruppen enthaltenden Isocyanurate als Bestandteil
25 von Einkomponenten-Einbrennlacken oder Drahtlackisolierungen.

Zur Herstellung der Polyisocyanato-Isocyanurate, das heißt zur Trimerisierung eignen sich Polyisocyanate, insbesondere solche mit 2 NCO-Gruppen, z.B. aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische, d.h. arylsubstituierte aliphatische
30 Diisocyanate. Eine Zusammenstellung derartiger Polyisocyanate

130029/0240

findet man in dem Artikel von W. Siefk n in Justus Liebigs
Annalen der Ch mie 562, Seit 75 bis 136, besonders Seite
122. Dort werden unter anderem erwähnt:
1,2-Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,12-

5 Dodecandiisocyanat,

ω , ω' -Diisocyanatodipropyläther

ω , ω' -Di(isocyanatoäthyl)-1,4-benzol

Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat,

1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1 Methylcyclohexyl-2,4-oder-2,6-diisoey-

10 anat, 2,2,4-bzw. 2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat-1,6 (=TMDI)

2,4'- und/oder -4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat und

das 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat,

welches auch als Isophorondiisocyanat bezeichnet und mit IPDI
abgekürzt wird. Auch beliebige Mischungen dieser Einzelverbin-

15 dungen sind einsetzbar. Besonders bevorzugt werden die fünf
zuletzt aufgeführten technisch leicht zugängigen Polyisocyanate.

Bei der Trimerisierung der Polyisocyanate können auch im be-
grenzten Umfang aliphatische und/oder cycloaliphatische Mono-
10 isocyanate mitverwendet werden, z.B. Butyl-, Hexyl- oder Cyclohexyl-Iso-
cyanate. Maximal darf jedoch nur 1 Mol Monoisocyanat auf 2 Mole
Polyisocyanat kommen.

Die Ausgangsmaterialien für das erfundungsgemäße Verfahren
werden in bekannter Weise der katalytischen Trimerisierung
unterworfen, die beispielsweise in der GB-PS 1 391 066 und
25 DE-OS 2 325 826 beschrieben wird. Als Katalysatoren können
Metallverbindungen aus der Gruppe der Salze und Basen und
homöopolare Metallverbindungen verwendet werden, z.B. Metall-
naphthenate, Na-benzoat in Dimethylformamid, Erdalkaliacetate,
Erdalkaliformiate und Erdalkalcarbonate, Metallalkoxide,
Aluminiumtrichbrid und Zinkacetylacetonat.

130029/0240

BAD ORIGINAL

Besonders geeignet für die Trimerisierung von aliphatischen Isocyanaten ist das in der DE-OS 26 44 684 vorgeschlagene Katalysatorsystem aus N,N'-Endoäthyl npiperazin und Propylenoxid.

5 Die Trimerisierung kann in Substanz oder in inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen werden. Zur Durchführung ist es wesentlich, die Reaktion bei einem bestimmten Isocyanatgehalt der Mischung abzubrechen und zwar vorzugsweise dann, wenn 30 - 50 % der NCO-Gruppen sich trimerisiert haben. Das nicht
10 umgesetzte Isocyanat kann dann durch Dünnschichtdestillation vom gebildeten Isocyanurat abgetrennt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die so zugängigen monomerfreien Polyisocyanato-Isocyanurate entweder direkt oder aber im Gemisch mit Isocyanat-freien Polyisocyanaten eingesetzt werden. Der Zusatz von Isocyanatgruppenfreien Polyisocyanaten gestattet auf einfache Weise die Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere ihren Schmelzpunkt in gewünschter Weise zu variieren.

Eine besonders vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich dadurch, daß man das oben erwähnte in situ hergestellte Gemisch aus Isocyanurat und (noch) nichtreaktiertem Polyisocyanat direkt der Weiterverarbeitung unterwirft.

Die NCO-Gruppen der auf eine dieser Herstellungsmethoden erhaltenen Zwischenprodukte werden in der zweiten Verfahrensstufe mit einem aciden Wasserstoff enthaltenden Blockierungsmittel verkappt. Dafür kommen vor allem Malonsäuredialkyl- sowie Acetessigsäurealkylester in Frage. Der Alkylrest dieser Ester kann 1 - 10 C-Atome enthalten, besonders bevorzugt sind
30 die Methyl- und Äthylester.

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 8 -
- 9 -

O.Z. 3617-H

Die Verkappung der erfindungsgemäßen Addukte erfolgt durch Umsetzung von 1 bis 1,3 NCO-Äquivalent des Polyisocyanato-isocyanurats mit 1 Mol Blockierungsmittel in Gegenwart von 0,01 - 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe, eines Katalysators.

Dafür geeignet sind Alkalimetalle, insbesondere Natrium, das zweckmäßigerweise in feinstverteilter Form eingesetzt wird, und

Alkalialkoholate, insbesondere Natriummethylat, das gewöhnlich als etwa 30 %ige methanolische Lösung verwendet wird.

Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 40 - 100 °C durchgeführt werden.

Bei Acetessigsäurealkylestern als Blockierungsmittel kann man auch Zinkacetylacetonat in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe, als Katalysator verwenden und die Reaktion bei 80 - 100 °C ablaufen lassen, indem man die Isocyanatkomponente im Verlauf mehrerer Stunden zu dem Gemisch aus Blockierungsmittel und Katalysator unter Rühren hinzugibt. Das Gemisch wird dann noch so lange auf Reaktionstemperatur gehalten, bis praktisch eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat.

Die Blockierung kann allerdings auch in der Reihenfolge durchgeführt werden, daß man den Katalysator und die NCO-Komponente auf Reaktionstemperatur erhitzt und den Acetessigsäurealkylester langsam zutropft. Diese Verfahrensvariante wendet man vor allem dann an, wenn die NCO-Komponente fest oder hochviskos ist.

Die Blockierung kann auch in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden.

130029/0240

BAD:ORIGINAL

- 7 -
- 10 -

Bei den erfindungsgemäßen Isocyanurat-Addukten handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Molkulargewichtsbereiches 300 - 1500, vorzugsweise 400 - 1000. Die Verfahrensprodukte besitzen Schmelzbereiche zwischen 30 und 100 °C, bzw. Viskositäten von 10^4 - 10^6 mPa's bei Raumtemperatur.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polyisocyanato-Isocyanurate besitzen einen Gehalt an Isocyanuratgruppen (berechnet als $(NCO)_3$) von 2 bis 14 Gew.%, vorzugsweise von 3 - 10 Gew.% und einen Gehalt an endständig in blockierter Form vorliegenden Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) von 2 bis 16, vorzugsweise 8 - 12 Gew.%. Auch bei Einsatz eines geringen Überschusses von Blockierungsmittel gegenüber den NCO-Gruppen bleiben bis zu 1 Gew.% NCO unblockiert.

Die Verfahrensprodukte eignen sich als Härter für höherfunktionelle thermoplastische Verbindungen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen. Damit bilden die Verfahrensprodukte Systeme, die oberhalb 120 °C, vorzugsweise bei 140 - 180 °C, zu hochwertigen Kunststoffen aushärten.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte eignen sich auch sehr gut als Härterkomponente für Einkomponenten-Einbrennlacke (spez. für coil coating) und zur Herstellung von Drahtlackisolierungen.

130029/0240

BAD:ORIGINAL

- 8 -
- A1 -

O.Z. 3617-H

BeispieleBeispiel 1a. Herstellung des trimeren Isophorondiisocyanats

1 000 Gew.-T. 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl-isocyanat (IPDI) wurden mit 0,5 Gew.-T. eines Katalysators aus 1 Gew.-T. Triäthylendiamin und 2 Gew.-T. Propylenoxid 3 h bei 120 °C erhitzt. In dieser Zeit ist der ursprüngliche NCO-Gehalt von 37,8 % (für reines IPDI) auf ca. 28 % NCO gefallen. Das noch niedrig-viskose Reaktionsgemisch wird ohne vorherige Desaktivierung der Katalysatoren der Dünnschichtdestillation zugeführt. Bei 150 - 160 °C und ca. 10 Pa wird IPDI von dem trimerisierten Produkt abgetrennt. Der Rückstand enthält 17,6 % NCO. Wenn man die Bildung von Oligomeren mit $n \geq 3$ vernachlässigt, besteht er danach aus ca. 67 Gew.% Trimeren ($n = 1$) und ca. 33 % Pentameren. ($n = 2$)

b. Blockierung des in 1a hergestellten Isocyanurats mit Malonsäurediäthylester

100 Gew.-T. der in 1a hergestellten Verbindung wurden mit 58,1 Gew.-T. Malonsäurediäthylester bei 70 °C zu einer Lösung gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,08 Gew.-T. Natrium-methylat in 0,16 Gew.-T. Methanol in 5 Gew.-T. Malonsäure-diäthylester zugegeben. Bei Zusatz dieses Katalysatorgemisches steigt die Temperatur auf 85 °C. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch 4 h lang gehalten. Danach erfolgte eine zweite Katalysatorzugabe in der gleichen Menge wie beim ersten Mal. Anschließend wurde noch 2 h bei 85 °C unter intensivem Rühren weiter erhitzt. Darauf wurde kurz evakuiert, um die geringen Mengen an Alkohol zu entfernen. Für das Produkt wurden folgende Kenndaten ermittelt:

130029/0240

BAD ORIGINAL

~~- 8 -~~

O.Z. 3617-H

~~- 12 -~~

freies NCO Gew.% : 0,4
 blockiertes NCO Gew.%: 10,5
 Schmelzb reich °C : 57 - 61

Beispiel 25 a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

100 Gew.-T. Isophorondiisocyanat wurden mit 0,5 Gew.% eines Katalysatorsystems entsprechend Beispiel 1a 3 h bei 120 °C erhitzt. Während dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 Gew.% auf 28,4 % (entsprechend einem 50 %igem IPDI-Umsatz).
 10 Zur Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde lang mit Stickstoff gestrippt. Dabei erniedrigte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches noch geringfügig auf 28,2 Gew.%.

15 b. Blockierung des in 2a hergestellten Isocyanurats mit Malonsäuredimethylester

100 Gew.-T. der in 2a hergestellten Verbindung wurden mit 88,6 Gew.-T. Malonsäuredimethylester bei 60 °C zu einer Lösung gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,07 Gew.-T. 20 Natriummethylat in 0,16 Gew.-T. Methanol in 3 Gew.-T. Malonsäuredimethylester gegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 88 °C. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach erfolgte eine erneute Zugabe der oben genannten Katalysatormenge und ein weiteres 2-stündiges Erhitzen auf 90 °C unter intensivem Rühren. Zur Beseitigung 25 der verbliebenen geringen Mengen an Alkohol wurde anschließend noch kurz evakuiert. Das Produkt war bei Zimmertemperatur flüssig und besaß folgende Eigenschaften:

30 freies NCO Gew.% : 0,7
 blockiertes NCO Gew.% : 14,9
 Viskosität bei 40 °C mPa·s: 95.000

130029/0240

BAD ORIGINAL

- 13 -
- A3 -

O.Z. 3617-H

Beispiel 3

Blockierung des in 1a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäureäthylester

Zu 100 Gew.-T. des in 1a hergestellten Isocyanuratgruppen enthaltenden Isophorondiisocyanat-Adduktes wurden bei 97 °C unter Stickstoffzufuhr 54,4 Gew-T. Acetessigsäureäthylester, in dem 0,2 Gew-T. Zinkacetylacetonat gelöst waren, gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 9 h lang bei 97 °C gehalten. Es hatte anschließend folgende Kenndaten:

10	freies NCO Gew.%	:	0,7
	blockiertes NCO Gew.%	:	11,4
	Schmelzbereich °C	:	78 - 85

Beispiel 4a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

15 100 Gew.-T. IPDI wurden mit 0,75 Gew.-T. eines Katalysatorsystems entsprechend Beispiel 2 a 2 h lang bei 120 °C erhitzt. In dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 Gew.% auf 29,4 Gew.%. Zur Desaktivierung des Katalysators wurde bei 120 °C und 4000 Pa 15 Minuten evakuiert.

20 Während dieser Zeit veränderte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf 27,0 Gew.%.

b. Blockierung des in 4a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäuremethylester

Zu 74,6 Gew.-T. Acetessigsäuremethylester und 0,5 Gew.-T. 25 Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 3 h 100 Gew.-T. des in 4 a hergestellten Isocyanurats gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 10 h bei 90 °C erhitzt.

130029/0240

BAD ORIGINAL

~~- 14 -~~

O.Z. 3617-H

freies NCO Gew.% : 0,5
blockiertes NCO Gew.% : 15,4
Schmelzbereich °C : 35 - 40

Beispiel 55 a. Herstellung des Isocyanato-isocyanurats

Nach dem in den Beispielen 2a und 4a beschriebenen Verfahren wurde aus IPDI ein Isocyanatoisocyanurat-Gemisch hergestellt und anschließend der Katalysator desaktiviert. Nachher hatte das Gemisch einen NCO-Gehalt von 24 Gew.%.

10 b. Blockierung des in 5a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäureäthylester

Zu 100 Gew.T. des in 5a hergestellten Isocyanurats und 0,2 GewrT. Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 2h 74,2 Gew.T. Acetessigsäureäthylester zugegeben. Danach wurden noch weitere 15 10 Stunden lang bei 90 °C erhitzt.

freies NCO Gew.% : 0,6
blockiertes NCO Gew.% : 13,7
Schmelzbereich °C : 47 - 53

Beispiel 620 a. Herstellung des Isocyanurats des Trimethylhexamethylendiisocyanats-1,6

Nach dem in 1a beschriebenen Verfahren wird aus 2,2,1(2,4,4-) Trimethylhexamethylendiisocyanat-1,6 (TMDI) ein Isocyanato-isocyanuratgemisch hergestellt, dessen Katalysatorzusatz

130029/0240

://BAD:ORIGINAL

- 12 -
- A5 -

O.Z. 3617-H

anschlißend deaktiviert wurde. Das Produkt hatte dann einen NCO-Gehalt von 18,1 Gew.-%.

b. Blockierung des in 6a hergestellten Isocyanurats mit Acetessigsäuremethylester

5 Zu 100 Gew.-T. des in 6a hergestellten Isocyanurats und 0,2 Gew.-T. Zinkacetylacetonat wurden bei 90 °C innerhalb von 2 h 50 Gew.-T. Acetessigsäuremethylester gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 12 h bei 90 °C erhitzt:

	freies NCO	Gew.-% :	0,4
10	blockiertes NCO	Gew.-% :	12,0
	Schmelzbereich °C	:	32 - 36

Beispiel 7

Blockierung des in 6a hergestellten Isocyanurats mit Malonsäuredimethylester

15 100 Gew.-T. der in 6a hergestellten Verbindung wurden mit 56,9 Gew.-T. Malonsäuredimethylester bei 70 °C homogen miteinander gemischt. Zu diesem Gemisch wurden 0,07 Gew.-T. Natriummethylat in 0,15 Gew.-T. Methanol und 4 Gew.-T. Malonsäuredimethylester gegeben. Bei Zudosierung des Katalysatorgemisches stieg die Temperatur auf 20 82 °C. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch 4 h gehalten. Danach erfolgte eine zweite Katalysatorzugabe in der gleichen Höhe wie beim ersten Mal. Nachher wurde noch 2 h bei 85 °C unter intensivem Rühren weiter erhitzt. Anschließend wurde zur Entfernung der geringen Mengen Alkohol kurz evakuiert.

25 freies NCO Gew.% : 0,5
blockiertes NCO Gew.% : 11,5
Viskosität bei 40 °C mPa.s: 68 000

130029/0240

J:BAD:ORIGINAL